

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-073603

(43)Date of publication of application : 18.06.1981

(51)Int.Cl.

C01B 21/068

(21)Application number : 54-146497

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 14.11.1979

(72)Inventor : KIYOMIYA MOTOO
NISHIDA KATSUTOSHI

(54) MANUFACTURE OF SILICON NITRIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily mass-produce silicon nitride of high purity by reducing and nitriding silica in a mixed gas atmosphere of a hydrocarbon gas, ammonia gas and hydrogen gas.

CONSTITUTION: The silica used includes silica gel and white carbon, and the desired average particle size is 10W15m μ . Methane, propane or the like is suitable for use as the hydrocarbon gas. The gas mixing ratio is as follows: NH₃/CH₄=0.1W 50 and H₂/CH₄=1W100 by vol. as methane on the basis of carbon. Reaction is carried out in the mixed gas at 1,200W1,600, preferably 1,350W1,500°C. The reaction time is adjusted to about 1W2hr at 1,600°C and about 4W10hr at 1,200°C. As a result, most of the silica is converted into α -Si₂N₄, which is then heated in air at about 800°C for about 2hr to remove stuck free carbon by burning. The resulting silicon nitride is regulated to a suitable grain size and used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭56—73603

⑤ Int. Cl.³
C 01 B 21/068

識別記号

庁内整理番号
7508—4G

⑬ 公開 昭和56年(1981)6月18日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 窒化珪素の製造方法

① 特 願 昭54—146497

② 出 願 昭54(1979)11月14日

⑦ 発 明 者 清宮元男

横浜市磯子区新杉田町8 東京芝
浦電気株式会社横浜金属工場内

⑦ 発 明 者 西田勝利

横浜市磯子区新杉田町8 東京芝
浦電気株式会社横浜金属工場内

① 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

④ 代 理 人 弁理士 則近憲佑 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 窒化珪素の製造方法

2. 特許請求の範囲

1 シリカを、炭化水素ガス、アンモニアガスおよび水素ガスの混合ガス中、雰囲気中で還元、窒化することを特徴とする窒化珪素の製造方法。

2 還元、窒化は、1200～1600℃の温度で行なわれる特許請求の範囲第1項記載の窒化珪素の製造方法。

3 混合ガスの混合比は、容積比（炭素を基準にしてメタンに換算した値）で $\text{NH}_3/\text{CH}_4 = 0.1 \sim 5.0$ かつ $\text{H}_2/\text{CH}_4 = 1 \sim 10.0$ である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の窒化珪素の製造方法。

4 シリカは、平均粒径15～35 μm の粉末である特許請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項記載の窒化珪素の製造方法。

5 炭化水素ガスは、低級パラフィン系炭化水素ガスである特許請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項記載の窒化珪素の製造方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は、シリカを原料とする窒化珪素の製造方法に関する。

従来から窒化珪素の製造方法として、次のような方法が知られている。

① 金属珪素を窒化する方法

② 四塩化珪素やシランとアンモニアを原料とする気相反応方法

③ シリカをカーボン粉末を用いて SiO としたのち窒化する方法

しかるに上記①の方法は、金属珪素自体の価格が高いため得られる窒化珪素の価格が高くなるという欠点があり、上記②の方法は量産的でなく無機耐熱材料に用いる窒化珪素の製法としては不適当である。更に上記③の方法は、長時間の加熱を要し、工業的に採用するには不適当である。

非晶質シリカに触媒作用を有する各種の添加剤を添加して炭素粉末と混合し窒素雰囲気中で加熱して窒化する方法も知られているが、添加剤の使用により、得られる窒化珪素の純度が低下するという欠点がある。

本発明はかかる点に対処してなされたもので、シリカを、炭化水素ガス、アンモニアガスおよび水素ガスの混合ガス雰囲気中で還元、窒化することを特徴とするものである。

本発明に使用するシリカとしては、珪石、シリカゲル、乾式法又は湿式法によるホワイトカーボン等がある。これらのシリカとしては、 1μ 以下好ましくは 0.1μ 以下、より好ましくは $10\sim 50\text{ m}\mu$ の平均粒径のものが望ましい。

シリカは市販のものをそのまま使用してもよいが、アンモニア水で造粒することにより窒化を促進させることができる。なおシリカは単独で使用するほか、少量の金属珪素や窒化珪素を混合して使用してもよい。

本発明に使用する炭化水素ガスとしては、メタン、エタン、プロパンのような低級パラフィン系炭化水素ガスや石油系炭化水素のガスがあり、特に低級パラフィン系炭化水素ガスが適している。これらの炭化水素ガスは、高温下でシリカを $\beta\text{-SiC}$ にまで還元して窒化し易くする作用をするも

のと考えられる。ちなみに、この炭化水素ガスの不存在下では窒化は全く進行しない。本発明においてアンモニアガスは、高温下で分解して窒素を生成し、窒化珪素中の窒素の供給源となる。また水素ガスは炭化水素ガスのクラッキングを抑制する作用をなし、シリカとパラフィン系炭化水素との気相反応を円滑に進行させる働きをする。

炭化水素ガス、アンモニアガスおよび水素ガスから成る混合ガスの混合比は炭素を基準にしてメタンに換算した値で、容積比で $\text{NH}_3/\text{CH}_4 = 0.1\sim 50$ かつ $\text{H}_2/\text{CH}_4 = 1\sim 100$ 、好ましくは $\text{NH}_3/\text{CH}_4 = 1\sim 10$ 、 $\text{H}_2/\text{CH}_4 = 5\sim 50$ の混合比のときに最良の結果が得られる。反応は、連続炉を使用した連続式で行なうことが望ましいが少量製造する場合にはバッチ式で行なうこともできる。反応温度は $1200^\circ\text{C}\sim 1600^\circ\text{C}$ 好ましくは $1350\sim 1500^\circ\text{C}$ の範囲が適している。 1200°C 未満では窒化反応が進行しなくなり、逆に 1600°C を超えるとシリカの表面が溶融して蒸発するようになるのでいずれも好ましくない。

- 3 -

なお、反応炉中へシリカを供給する場合には、昇温させて反応が直ちに進行できる状態とした高温雰囲気中へシリカを供給することが望ましい。

反応時間は、 1600°C で $1\sim 2$ 時間、 1200°C で約 $4\sim 10$ 時間程度を基準にして、反応温度使用原料に応じて適宜調節する。

上記の反応によりシリカはその殆んどが $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ となる。得られた $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ は、空気中で 800°C で2時間程度加熱して付着したフリーのカーボンを燃焼して除去し、適当な粒度にまで粉碎し造粒して使用に供される。

次に実施例について説明する。

実施例 1

1450°C に昇温させた小型タンマン炉へ、メタンガス、アンモニアガスおよび水素ガスを次の混合比で混合させた混合ガスを流しながら、アエロジルOX-50 (Aerosil OX-50) [西独、Degussa社製、平均粒径 $40\text{ m}\mu$ 、表面積 $50\text{ m}^2/\text{g}$ の SiO_2 粉末]約 6 g を、 20°C 、C容量黒鉛ボートへ装填して装入した。

- 5 -

CH_4	15 L/hr
NH_3	30 "
H_2	600 "

上記の温度で3時間反応を続けた後黒鉛ボートを取り出し、生成物を空気中で 800°C で2時間加熱して、生成物表面へ付着したフリーのカーボンを燃焼除去した後生成物のX線回折を行なった。X線回折の結果得られた生成物は $100\%\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ となっていることが認められた。

実施例 2

実施例1と同様にして ビタシール $\phi 150.0$ [多木化学社製、平均粒径 $18\text{ m}\mu$ 、 $180\sim 230\text{ m}^2/\text{g}$ の SiO_2 粉末]の還元、窒化を行なった。但し、このときの混合ガスの混合比、流量および加熱条件は次の通りで行なった。

CH_4	30 L/hr
NH_3	60 "
H_2	600 "
$1450^\circ\text{C} \times 1.5\text{ hrs}$	

得られた生成物から実施例1と同様にしてフリ

- 6 -

-カーボンを除去した後X線回折を行なったところ、100% α - Si_3N_4 であった。

実施例 3

実施例1と同様にしてアンモニア水造粒を行なったシリカゲル(表面積820 m^2/g の SiO_2 粉末)の還元、窒化を行なった。但し、このときの混合ガスの混合比、流量および加熱条件は実施例1と同一条件で行なった。

得られた生成物から実施例1と同様にしてフリーカーボンを除去した後X線回折を行なったところ100%、 α - Si_3N_4 であった。

実施例 4

ピタシール ϕ 1500のアンモニア水造粒品につき実施例2と同一条件で還元、窒化を行ない100%、 α - Si_3N_4 を得た。

実施例 5

ピタシール ϕ 550〔多木化学社製、平均粒径25 μ 、表面積250~300 m^2/g 〕を使用し、実施例2と同一条件で還元、窒化を行ない100%、 α - Si_3N_4 を得た。

- 7 -

特許請求の範囲

1. シリカを、炭化水素ガス、アンモニアガスおよび水素ガスの混合ガス雰囲気中で還元、窒化することを特徴とする窒化珪素の製造方法。
2. 還元、窒化は、1200~1600 $^{\circ}\text{C}$ の温度で行なわれる特許請求の範囲第1項記載の窒化珪素の製造方法。
3. 混合ガスの混合比は、容積比(炭素を基準にしてメタンに換算した値)で $\text{NH}_3/\text{CH}_4=0.1\sim50$ かつ $\text{H}_2/\text{CH}_4=1\sim100$ である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の窒化珪素の製造方法。
4. シリカは、平均粒径10~50 μ の粉末である特許請求の範囲第1項~第3項のいずれか1項記載の窒化珪素の製造方法。
5. 炭化水素ガスは、低級パラフィン系炭化水素ガスである特許請求の範囲第1項~第4項のいずれか1項記載の窒化珪素の製造方法。

特開昭56-73603(3)

手続補正書(自発)

昭和 年 月 日
55.1.25

特許庁長官 川原 能雄 殿

1. 事件の表示
昭和54年特許願第146497号
2. 発明の名称
窒化珪素の製造方法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
(307)東京芝浦電気株式会社
4. 代理人
〒100
東京都千代田区千代田1-1-6
東京芝浦電気株式会社東京事務所内
(7317)弁理士 則近 憲佑
5. 補正の対象
明細書の特許請求の範囲の欄
6. 補正の内容
別紙のとおり。

手続補正書(自発)

昭和 年 月 日
55.4.9

特許庁長官 殿

1. 事件の表示
特願昭54-146497号
2. 発明の名称
窒化珪素の製造方法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
(307)東京芝浦電気株式会社
4. 代理人
〒100
東京都千代田区千代田1-1-6
東京芝浦電気株式会社東京事務所内
電話 501-5411(大代表)
(7317)弁理士 則近 憲佑
5. 補正の対象
1. 明細書の発明の詳細な説明の欄
6. 補正の内容

- (1) 明細書第6頁第7行～第9行を削除し下記を挿入する。

記

「 γ 」を燃焼除去した後生成物をX線回折及び化学分析で調べたところ、ほぼ100%が α -Si₃N₄であることが確認された(後記表1参照)。」

- (2) 明細書第7頁第2行及び第11行に記載の「100%、 α -Si₃N₄。」なる語句をそれぞれ「ほぼ100%が α -Si₃N₄。(後記表1参照)」と訂正する。
- (3) 明細書第7頁第14行～15行及び第19行～20行に記載の「100%、 α -Si₃N₄を得た。」なる語句をそれぞれ「ほぼ100%の α -Si₃N₄。(後記表1参照)を得た。」と訂正する。
- (4) 明細書第7頁最下行の下に下記表1を挿入する。

表 1

実施例	X線回折による構成相(wt%)					化学分析(wt%)	
	α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄	SiC	Si ₃ ON ₂	SiO ₂	O	C
1	95	5	ND	ND	ND	2.5	1.5
2	97	3	ND	ND	Tr	3.6	1.2
3	93	5	ND	ND	2	4.6	0.5
4	95	5	ND	ND	Tr	3.9	1.0
5	97	3	ND	ND	Tr	3.5	1.1

表中「ND」は「検出されない」、「Tr」は「微量」を示す。

以 上